

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-047787

(43)Date of publication of application : 24.02.2005

(51)Int.Cl. C01G 23/07
B01J 27/24
B01J 35/02

(21)Application number : 2003-301138 (71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.2003 (72)Inventor : ZHOU ZHONGHUA
TOKUTAKE FUMIO
SHIMAI SHUNZO
KONDO HIROYUKI
ITO YUGO

(30)Priority

Priority number : 2002271575	Priority date : 18.09.2002	Priority country : JP
2003050678	27.02.2003	
2003275370	16.07.2003	JP
		JP

(54) TITANIUM DIOXIDE MICROPARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide titanium dioxide microparticles which exhibit higher photocatalysis than the conventional upon being irradiated with visible rays and develop photocatalysis excellent in stability and persistence and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The titanium microparticles are obtained by heat-treating titanium dioxide microparticles as a raw material at 500 to 620° C in a reducing gas atmosphere containing a nitrogen-containing gas and are microparticles having a titanium dioxide component content of at least 80 wt.%, and doped with at least two types of anions containing at least 50 ppm of each of at least nitrogen and carbon, and exhibiting isopropanol oxidation activity upon being irradiated with visible rays at a wavelength of 400 to 600 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

Best Available Copy

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-47787

(P2005-47787A)

(43) 公開日 平成17年2月24日 (2005.2.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 1 G 23/07

C O 1 G 23/07

4 G O 4 7

B O 1 J 27/24

B O 1 J 27/24

M

4 G O 6 9

B O 1 J 35/02

B O 1 J 35/02

H

B O 1 J 35/02

J

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-301138 (P2003-301138)
 (22) 出願日 平成15年8月26日 (2003.8.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-271575 (P2002-271575)
 (32) 優先日 平成14年9月18日 (2002.9.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-50678 (P2003-50678)
 (32) 優先日 平成15年2月27日 (2003.2.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-275370 (P2003-275370)
 (32) 優先日 平成15年7月16日 (2003.7.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000221122
 東芝セラミックス株式会社
 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号
 (74) 代理人 100101878
 弁理士 木下 茂
 (72) 発明者 周 忠華
 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミ
 ックス株式会社開発研究所内
 (72) 発明者 徳岳 文夫
 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミ
 ックス株式会社開発研究所内
 (72) 発明者 島井 駿蔵
 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミ
 ックス株式会社開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視光照射に対して従来品よりも高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている二酸化チタン微粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 二酸化チタン原料微粒子を、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、50℃以上620℃以下で熱処理することにより、二酸化チタン成分の含有量が80重量%以上の粒子であって、少なくとも窒素および炭素を各50ppm以上含む2種類以上のアニオンがドーピングされた、波長400nm以上600nm以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示す二酸化チタン微粒子を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む 2 種類以上のアニオンがドーピングされていることを特徴とする二酸化チタン微粒子。

【請求項 2】

前記粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の二酸化チタン微粒子。

【請求項 3】

前記二酸化チタンは、化学式 $TiO_{2-x}N_xN_yA$ (ただし、 N_x : 二酸化チタンの結晶の酸素サイトに入っている窒素、 N_y : 二酸化チタンの結晶の格子間に入っている窒素、 A : 二酸化チタンの結晶にドーピングされた炭素および他のアニオンを示す。) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の二酸化チタン微粒子。 10

【請求項 4】

前記窒素および炭素の各濃度は、50ppm以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

【請求項 5】

粒径が $1\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

【請求項 6】

長径 $10nm$ 以上 $60nm$ 以下の長球状の粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。 20

【請求項 7】

波長 $400nm$ 以上 $600nm$ 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示すことを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

【請求項 8】

可視光活性型光触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン粒子を製造する方法であって、 30

二酸化チタン原料微粒子を、N 含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、 $500^{\circ}C$ 以上 $620^{\circ}C$ 以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子を製造する方法であって、

二酸化チタン原料微粒子を、N、C および H を含むガス雰囲気下、 $500^{\circ}C$ 以上 $620^{\circ}C$ 以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子を製造する方法であって、 40

二酸化チタン原料微粒子を、 NH_3 ガスおよび C を含むガス雰囲気下、 $500^{\circ}C$ 以上 $620^{\circ}C$ 以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記二酸化チタン原料微粒子は、平均粒径 $10nm$ 以下、比表面積が $300m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項 9 から請求項 11 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光活性型光触媒、半導体や光通信の反射膜として好適に用いることができる二酸化チタン微粒子およびその製造方法に関し、特に、可視光の照射に対して活性を示し、このような光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤、医用材料等に好適に用いることができる、二酸化チタン微粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタン等の半導体粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、光励起により生成した電子および正孔が、該半導体粒子表面に移動し、周囲に存在するイオン種や分子種に作用して、光触媒反応と呼ばれる様々な反応を引き起こす。

特に、二酸化チタン微粒子は、その表面に生じた正孔が、強力な酸化力を有していることから、塗料、繊維製品、シックハウスの解消、工業排水・排ガスの無害化処理剤等への応用が種々提案されており、一部は既に実用化されている。

【0003】

従来、光触媒技術分野において使用されている二酸化チタン微粒子は、アナターゼ型またはルチル型の結晶質である。

アナターゼ型またはルチル型の二酸化チタンのバンドギャップは、それぞれ3.2 eV（波長387.5 nmに相当）または3.0 eV（波長413.3 nmに相当）であるため、励起光としては、それぞれ波長387.5 nm以下または波長413.3 nm以下の短波長光である紫外線が利用されているに過ぎず、可視光等の光は利用されていなかった。

【0004】

このため、前記結晶質の二酸化チタンは、光の中に紫外線がほとんど存在しない屋内等で使用される内装塗料、繊維製品、シックハウス解消剤等の用途においては、機能を果たすことは困難であり、實際上、用途範囲は制限されていた。

これに対して、最近では、太陽光および人工光を効率よく利用する目的で、可視光の照射により触媒活性を示す二酸化チタンの開発が種々検討されるようになってきた。

【0005】

例えば、特許文献1には、高減圧下で、水素プラズマ処理、希ガス類元素プラズマ処理を行ったり、希ガス類元素のイオン注入、または、真空中での高温加熱等の方法を用いて、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶格子構造を酸素欠乏型とし、これにより、可視領域の光照射での触媒活性を発現させた可視光活性型光触媒およびその製法が開示されている。

【0006】

また、二酸化チタンに窒素ドーピングすることによる可視光応答型の二酸化チタン光触媒もある（非特許文献1参照）。例えば、特許文献2には、結晶内に窒素が存在する特定の二酸化チタン結晶が可視光の照射に対して触媒活性を示すことが開示されている。

窒素ドーピングされた二酸化チタンは、ドーピングされた窒素が、格子間の隙間に入った状態、または、格子酸素のサイトに窒素が置換された形で入っている状態の構造となっている。

このような窒素ドーピングされた二酸化チタンは、塩化チタン溶液をアンモニア水中で加水分解することにより、または、二酸化チタンをアンモニアガス中で加熱することにより合成することができる。

【0007】

上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンにおいては、酸素欠乏欠陥またはTi-Nの結合により、二酸化チタン光触媒に可視光活性がもたらされると考えられる。

【0008】

【特許文献1】特許第3252136号公報

【特許文献2】特開2001-190953号公報

【非特許文献1】“Nikkei Mechanical 2001.10”, no. 565, p. 36-45

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記した酸素欠乏型または窒素ドーパされた二酸化チタンは、可視光による光触媒活性が必ずしも十分に高いとは言えず、また、光触媒活性の安定性に劣る等の課題を有していた。

【0010】

例えば、窒素ドーパされた二酸化チタンのTi-N結合に基づくXPS（X線光電子分光法）分析によるピークは、空気中での熱処理により消失するという報告もあることから、上記のような技術的課題が生じる原因としては、空気と接触している粒子表面においては、酸素欠乏欠陥またはTi-N結合が不安定であることによるものと推測される。

【0011】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーパされていることを特徴とする。

このように構成された二酸化チタン微粒子は、従来の酸素欠乏型または窒素ドーパされた二酸化チタンによる可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示し、しかも、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

【0013】

前記微粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることが好ましい。

高い光触媒活性を保持させる観点から、二酸化チタン微粒子の主成分である二酸化チタン成分の含有量を規定したものである。

【0014】

また、前記二酸化チタン微粒子においては、化学式 $TiO_{2-x}N_xN_yA$ （ただし、 N_x ：二酸化チタンの結晶の酸素サイトに入っている窒素、 N_y ：二酸化チタンの結晶の格子間に入っている窒素、 A ：二酸化チタンの結晶にドーパされた炭素および他のアニオンを示す。）で表されるものであることが好ましい。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができる。

【0015】

さらに、前記窒素および炭素の各濃度は、50ppm以上であることが好ましい。

高い光触媒活性およびその安定性、持続性等の観点から、窒素および炭素のドーパント濃度を規定したものである。

【0016】

また、前記二酸化チタン微粒子は、粒径が1μm以下であることが好ましい。

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、十分な光触媒活性の発現および溶剤等への良好な分散性等を担保する等の観点から、このような微粒子であることが好ましい。

【0017】

特に、前記微粒子は、長径10nm以上60nm以下の長球状であることが好ましい。

【0018】

前記二酸化チタン微粒子は、波長400nm以上600nm以下の可視光の照射下にお

10

20

30

40

50

いて、イソプロパノール (IPA) 酸化活性を示すものである。

可視光の照射下において、IPA 酸化活性を示すことにより、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する等の可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮される。

したがって、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、そのまま可視光活性型光触媒として好適に用いることができる。

【0019】

また、上記のような二酸化チタン微粒子を得るための本発明に係る製造方法は、二酸化チタン原料微粒子を、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、 500°C 以上 620°C 以下で熱処理することにより得ることを特徴とする。

このような製造方法によれば、Nがドーピングされた上記のような二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に製造することができる。

【0020】

あるいはまた、二酸化チタン原料微粒子を、N、CおよびHを含むガス雰囲気下、または、 NH_3 ガスおよびCを含むガス雰囲気下、 500°C 以上 620°C 以下で熱処理してもよい。

上記のようなガス雰囲気下で熱処理することにより、二酸化チタンに、N、C、Hを均質にドーピングさせた二酸化チタン微粒子を容易に得ることができる。

【0021】

上記製造方法においては、前記二酸化チタン原料微粒子は、平均粒径 10nm 以下、比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

原料として、このような二酸化チタン原料微粒子を用いることにより、単位体積当たりにNを多量にドーピングすることができ、かつ、得られる二酸化チタン微粒子の光触媒反応に寄与する表面積も大きくすることができる。

【発明の効果】

【0022】

上述のとおり、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、従来の可視光活性型光触媒に比べて、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

このため、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、その光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、建材、自動車等への内装材、家具、家電製品、住宅設備、食器等の防汚、消臭、除菌のため、あるいは、工業排水・排ガス等の無害化処理剤、医用材料等の様々な用途に好適に用いることができる。

また、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、安定しており、半導体としても好適に使用することができ、さらに、窒素ドーピングにより、従来の二酸化チタン粒子とは屈折率が異なるものであることから、光通信用の反射膜等としても好適に使用することができる。

また、本発明に係る製造方法によれば、上記のような二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングされているものである。

このように、少なくとも窒素および炭素の2種類のアニオンがドーピングされた二酸化チタンは、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンとは異なる構成を有しており、このような従来の可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示すものである。しかも、その光触媒活性の安定性、持続性に優れており、空気と接触した場合であっても容易に失活することはない。

なお、紫外線照射に対する光触媒活性も、従来の二酸化チタン光触媒と同程度以上の性能を示す。

【0024】

前記微粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることが好ましく、より好ましくは、95重量%以上である。

二酸化チタン成分の含有量が80重量%未満である場合は、十分な光触媒活性が得られない。

したがって、20重量%未満の範囲であれば、二酸化チタンの可視光照射による光触媒活性を損なわない限り、他の無機化合物等を混合した複合粒子を用いることができる。

二酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【0025】

一般に、二酸化チタンには、ルチル型（正方晶系）、アナターゼ型（正方晶系）、ブルッカイト型（斜方晶系）の3種の変態があり、いずれもチタン原子に酸素原子が6配位した、ゆがんだ八面体の稜が共有された構造を有している。本発明においては、このうち、光触媒活性を発現させる観点から、ルチル型またはアナターゼ型のものを原料微粒子として用いることが好ましく、特に、アナターゼ型が好ましい。

また、窒素および炭素を含む2種以上のアニオンをドーブした後においても、同様に、アナターゼ型であることが特に好ましい。

【0026】

本発明においては、この二酸化チタンを主成分とする原料微粒子に、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーブすることにより、二酸化チタン微粒子を得る。

ドーパント濃度は、窒素および炭素のそれぞれについて、50ppm以上であることが好ましく、より好ましくは、150ppm以上25000ppm以下である。

前記各ドーパント濃度が50ppm未満である場合は、可視光照射に対する十分な光触媒活性が得られず、特に、初期活性の立ち上がりが遅く、しかも、立ち上がり勾配が小さく、可視光の強度や用途等によっては、その目的を十分に達成することが困難な場合がある。

【0027】

上記のアニオンドーブにおいては、必須ドーパントである窒素アニオンおよび炭素アニオン以外に、第3のアニオンまたはそれ以上のアニオンをドーピングしてもよい。

ドーブされるアニオンの種類は、特に限定されないが、例えば、硫黄（S）、セレン（Se）、リン（P）、ヒ素（As）、ケイ素（Si）、ホウ素（B）、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）等のアニオンを挙げることができる。

【0028】

上記窒素、炭素等のアニオンをドーピングする方法としては、特に限定されるものではなく、通常、この種のドーブにおいて用いられる、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法等の方法を採用して差し支えない。

具体的には、イオン注入装置を用いて、窒素アニオンや炭素アニオン源からの加速イオンを二酸化チタンターゲットに打ち込む方法により行うことができる。また、シアン（HCN）、シアン酸もしくはイソシアン酸（HOCN）、低級アミン（ RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N ）、アゾ、ジアゾ化合物等を含有する溶液、または、これらとアンモニア（ NH_3 ）とを含有する溶液中で、塩化チタン（ $TiCl_4$ ）等の溶液状ハロゲン化チタンを加水分解する方法を用いることもできる。あるいはまた、シアン、シアン酸またはイソシアン酸、低級アミン等またはこれらとアンモニアとを含有する窒素またはアルゴン等の不活性ガス気流中で、または、各種炭化水素とアンモニアとの混合ガス気流中で、二酸化チタン原料微粒子を熱処理（アニール）する方法等によっても行うことができる。

【0029】

なお、窒素アニオンと炭素アニオンとは、それぞれ別の化合物の分解によってドーブし

てもよい。このとき、窒素アニオンと炭素アニオンのドーピングは、同時でも、逐次でもよく、また、ドーピング時期についても、その態様に応じて、粒子形成時または形成後のいずれであってもよい。

【0030】

従来の酸素欠乏型二酸化チタンは、化学式で表すと TiO_{2-x} である。

これに対して、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、化学式で表すと、 $TiO_{2-x}N_xN_yA$ である。ここで、 N_x は二酸化チタンの結晶の酸素サイトに入っている窒素、 N_y は二酸化チタンの結晶の格子間に入っている窒素、 A は二酸化チタンの結晶にドーピングされた炭素および他のアニオンを意味する。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができるものと考えられる。 10

【0031】

前記二酸化チタン微粒子（一次粒子）の粒径は、十分な光触媒活性および溶媒への分散性等の観点から、 $1\mu m$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $0.001\mu m$ 以上 $1\mu m$ 以下である。

このような粒径範囲にある二酸化チタン微粒子は、塗料用途等にも、好適に用いることができる。

【0032】

特に、上記のような優れた可視光活性を示す本発明に係る二酸化チタン微粒子は、一次粒子形状が、長径 $10nm$ 以上 $100nm$ 以下の長球状として好適に得ることができる。前記微粒子の長径は $30\sim 60nm$ 程度であることがより好ましく、 $30nm$ 以上 $40nm$ 以下であることが、特に好ましい。 20

また、前記一次粒子は、短径と長径の比が $1:2\sim 4$ 程度であることが好ましい。

【0033】

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、波長 $400nm$ 以上 $600nm$ 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール（IPA）酸化活性を示すものである。

IPA の酸化反応は光触媒活性の評価の標準的な方法の一つとして知られている。IPA は酸化されると、アセトンを生じる。さらに、酸化反応が進行すると、最終的には、二酸化炭素と水を生じる。

このような可視光の照射下における IPA の酸化反応の促進作用、すなわち、IPA 酸化活性を示すことは、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシシンの環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する能力を持つことを意味し、可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮されと言える。 30

したがって、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、可視光活性型光触媒として好適に用いることができる。

【0034】

上記のような本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタン原料微粒子を、N 含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、 $500^\circ C$ 以上 $620^\circ C$ 以下で熱処理することにより得ることができる。 40

このような製造方法によれば、上記のような可視光照射に対して優れた光触媒活性を示す、N がドーピングされた二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に製造することができる。

【0035】

このとき、二酸化チタン原料微粒子の一次粒子は、平均粒径が $10nm$ 以下の微粒子であることが好ましい。また、この一次粒子の比表面積は、 $300m^2/g$ 以上であることが好ましい。

このような比表面積が大きい二酸化チタン原料微粒子を原料とすることにより、単位体積当りに N を多量にドーピングすることができ、しかも、得られる二酸化チタン微粒子の光触媒反応に寄与する表面積も大きくすることができる。

【0036】

上記のような二酸化チタン微粒子の製造方法における熱処理温度は、500℃以上620℃以下であることが好ましい。

500℃未満または620℃を超える温度で熱処理を行った場合は、光触媒の十分な可視光活性が得られない。

上記熱処理温度は、より好ましくは、530℃以上590℃以下である。

【0037】

また、上記熱処理は、二酸化チタン原料微粒子にNをドーブさせるために、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

前記N含有ガスとしては、 N_2 、 NH_3 、NO、 NO_2 等を用いることができる。

また、還元性ガス雰囲気とするために、上記N含有ガスと H_2 等との混合ガスを用いてもよい。 10

【0038】

また、二酸化チタン原料微粒子にC、Hもドーブさせるために、N、CおよびHを含むガス雰囲気下、または、 NH_3 ガスおよびCを含むガス雰囲気下で、熱処理を行ってよい。

前記Cを含むガスとしては、Hを含むメタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素ガスの他、一酸化炭素、二酸化炭素等が挙げられるが、特に、炭化水素ガスが好適に用いられる。

上記のようなガス雰囲気は、1種類のガスを用いてもよく、また、複数種類のガスを混合して形成してもよい。また、不活性ガスを混合しても差し支えない。 20

【0039】

例えば、 NH_3 ガスおよび炭化水素ガスの混合ガスを用いる場合には、炭化水素ガスは、 NH_3 ガスよりも少ないことが好ましく、 NH_3 ガスに対して2～70%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%である。

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【実施例1】

窒素3000ppmおよび炭素150ppmをドーブした二酸化チタン微粒子（短径約10nm、長径約30nmの長球状の一次粒子）を合成した。 30

この二酸化チタン微粒子について、可視光に対する光触媒活性を評価した。

【0041】

この可視光活性評価試験は、下記の方法により行った。

まず、上記により合成した二酸化チタン微粒子0.2gを水に分散させて、これを10cm×10cmの石英ガラス板に塗布し、50℃で一晩乾燥させた。

次に、この石英ガラス板を、容積1リットルのテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール（IPA）蒸気を含んだ空気をバッグ中に1時間循環させ、二酸化チタン微粒子のガス吸着を飽和させた。

この状態を可視光照射前の状態として、バッグ中のIPAおよびアセトンの濃度をガスクロマトグラフィにより測定したところ、IPAは1500ppm、アセトンは未検出（ND）であった。 40

そして、前記テドラーバッグを、410nmより短波長の紫外線をカットするカバーを付けた蛍光灯により、波長420nm、強度0.5mW/cm²で5時間照射した。照射開始30分毎に、IPA濃度およびIPAの酸化により生成したアセトンの濃度を測定した。

この結果を表1に示す。

【0042】

【実施例2】

窒素3000ppmおよび炭素75ppmをドーブした二酸化チタン微粒子（短径約1 50

0 nm、長径約 30 nm の長球状の一次粒子) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【0043】

[実施例 3]

窒素 3000 ppm および炭素 7.5 ppm をドーブした二酸化チタン微粒子 (短径約 10 nm、長径約 30 nm の長球状の一次粒子) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

10

この結果を表 1 に示す。

【0044】

[比較例 1]

窒素 3000 ppm をドーブした二酸化チタン微粒子 (一次粒径約 5 ~ 30 nm) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【0045】

[比較例 2]

市販の酸素欠乏型二酸化チタン微粒子 (A 社製) について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

20

【0046】

[比較例 3]

従来の窒素ドーブ型二酸化チタン微粒子 (B 社製) (一次粒径 5 ~ 10 nm) について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

30

40

【0047】

【表 1】

照射時間			照射前	30 分	60 分	90 分	300 分
実施例	1	IPA (ppm)	1500	1350	1100	800	0
		アセトン (ppm)	ND	350	880	1300	3300
	2	IPA (ppm)	1500	1400	1200	1000	150
		アセトン (ppm)	ND	120	310	550	1900
	3	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1100	350
		アセトン (ppm)	ND	ND	260	430	1600
比較例	1	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1150	400
		アセトン (ppm)	ND	ND	250	400	1500
	2	IPA (ppm)	1500	1460	1380	1200	528
		アセトン (ppm)	ND	ND	190	300	1300
	3	IPA (ppm)	1500	1380	1280	1130	150
		アセトン (ppm)	ND	150	420	630	2000

【0048】

表 1 に示した評価結果から、窒素および炭素の 2 種類のアニオンをドーブした二酸化チタン微粒子（実施例 1～3）は、可視光の照射によって、IPA の酸化反応により生成したアセトンが検出され、可視光に対する光触媒活性を示すことが認められた。

また、これらの実施例 1～3 の二酸化チタン微粒子は、同じ照射時間でのアセトンの生成量から、窒素のみをドーブした場合（比較例 1）または酸素欠乏欠陥型の市販品（比較例 2）よりも、優れた光触媒活性を示し、特に、実施例 1 は、比較例 1 および 2 と比べて、2 倍以上の IPA 酸化活性を示すことが認められた。

【0049】

なお、実施例 2、3 および比較例 3 の二酸化チタン微粒子を、それぞれ、180℃で 1 時間石英ガラス板上に焼き付けた試料について、上記と同様の可視光活性評価試験を行ったところ、実施例 2、3 については、約 75% の IPA 分解効果が認められたが、比較例 3 については、IPA 分解効果は約 50% にまで低下した。

このことから、実施例 2、3 に係る二酸化チタン粒子は、比較例 3 に比べて、高温処理した場合においても、可視光に対する光触媒活性が優れていることが認められた。

なお、光を照射しない暗い状態のままでは、いずれの二酸化チタン粒子も、変化は観察されなかった。

【0050】

また、上記実施例 1 および比較例 3 の二酸化チタン微粒子について、KBr 法によるフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) を測定した。

装置は、Bruker 製 IFS 113 V 型および日立製作所製 260-50 型フーリエ変換赤外分光光度計を使用し、分解能は 4 cm^{-1} で測定した。

測定試料は、乳鉢でKBrと混合し、粉末状とした後、錠剤成型器でペレット状にしたものを用いた。

測定されたスペクトルを図6および図7に示す。

【0051】

図6および図7に示したように、FT-IRの測定結果は、実施例1では、波数 580 cm^{-1} および 340 cm^{-1} において吸収ピークがあり、窒素のみがドーパされた比較例3とはそのピーク位置は異なることが認められた。

前記吸収ピークは、ドーパされた炭素および窒素に基づくものであり、本発明に係る二酸化チタン微粒子において特徴的なものである。

【0052】

10

〔実施例4〕

平均粒径 6 nm のほぼ球状の二酸化チタン原料微粒子 50 g を耐火性トレーに載置し、 NH_3 ガスおよびプロパンガスの混合ガス雰囲気下、 570°C で2時間熱処理して、二酸化チタン微粒子を作製した。

このとき、プロパンガスの NH_3 ガスに対する濃度を変化させて、プロパンガスの各濃度における光触媒活性を評価した。これらの結果を、図1にグラフとして示す。

なお、上記光触媒活性の評価は、実施例1と同様の可視光活性評価試験（1時間照射）により行った。

【0053】

20

図1のグラフに示したように、プロパンガスが NH_3 ガスに対して、0%の場合は、可視光照射に対する光触媒活性はやや劣り、2%以上においては、十分な効果が認められた。さらに、5%以上の場合には、ほぼ一定して、優れた光触媒活性が認められた。

なお、得られた二酸化チタン微粒子は、いずれも、長径が約 40 nm の長球状に成長しており、黄色みを帯びた粒子であった。

【0054】

〔実施例5〕

平均粒径 6 nm のほぼ球状の二酸化チタン原料微粒子 50 g を耐火性トレーに載置し、 NH_3 ガスおよびプロパンガス（ NH_3 ガスに対して5%）の混合ガス雰囲気下、 $500\sim 630^\circ\text{C}$ の範囲における各温度で2時間熱処理して、二酸化チタン微粒子を作製した。

そして、各熱処理温度における光触媒活性を評価した。これらの結果を、図2にグラフとして示す。

30

なお、上記光触媒活性の評価は、実施例1と同様の可視光活性評価試験（1時間照射）により行った。

【0055】

図2のグラフに示したように、熱処理温度が 500°C 以上 620°C 以下の場合、優れた可視光照射に対する光触媒活性が認められ、特に、 530°C 以上 590°C 以下の場合に、その効果の向上が顕著であった。

なお、 570°C で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子について分析したところ、Nが 3500 wt ppm 、Cが 160 wt ppm 含まれていた。

【0056】

40

また、得られた二酸化チタン微粒子は、いずれも、長径が約 $30\sim 40\text{ nm}$ の長球状に成長しており、黄色みを帯びた粒子であった。

図3～5に、 500°C 、 570°C 、 620°C の各温度で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子のFE-SEM写真を示す。

【0057】

〔実施例6〕

実施例1の二酸化チタン微粒子を水に分散させて（固形分5%）、これを $27\text{ cm}\times 90\text{ cm}$ の障子紙に塗布し、室温乾燥させ、これを試験試料として、下記に示すようなホルムアルデヒド分解能評価を行った。

前記試験試料を容積 1 m^3 のSUS製ボックスに入れた後、ホルムアルデヒドを1.5

50

p p m 導入し、蛍光灯 (T o s h i b a F L R 2 0 w, W / M) から 1 0 c m の位置にセットした。

蛍光灯照射時のホルムアルデヒド濃度をマルチガスモニタ (I n n o v a 1 3 1 2 型) で測定した。

この測定結果を図 8 に示す。

【 0 0 5 8 】

[比較例 4]

比較例 2 の二酸化チタン微粒子について、実施例 6 と同様にして、ホルムアルデヒド分解能評価を行った。

この測定結果を図 8 に示す。

10

【 0 0 5 9 】

図 8 に示したように、実施例 6 は、比較例 4 に比べて、蛍光灯照射による優れたアルデヒド分解能を有することが認められた。

このことから、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、屋内の蛍光灯照射による消臭作用等の応用用途が期待される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 0 】

【図 1】実施例 4 におけるプロパンガスの NH_3 ガスに対する濃度と光触媒活性との関係を示したグラフである。

【図 2】実施例 5 における熱処理温度と光触媒活性との関係を示したグラフである。

20

【図 3】500℃で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

【図 4】570℃で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

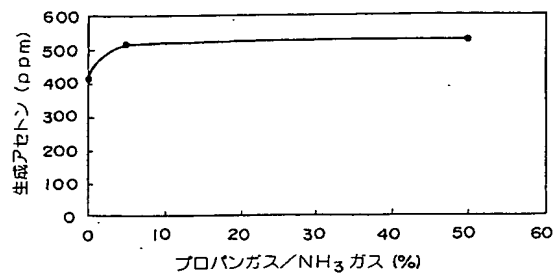
【図 5】620℃で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

【図 6】実施例 1 および比較例 3 における二酸化チタン微粒子についての赤外吸収スペクトルを示したものである。

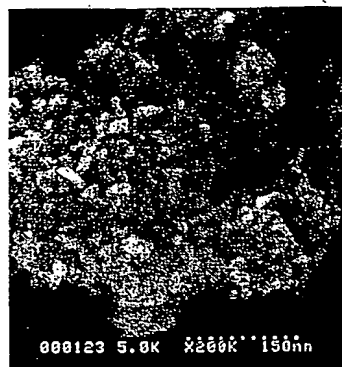
【図 7】実施例 1 および比較例 3 における二酸化チタン微粒子についての赤外吸収スペクトルを示したものである。

【図 8】実施例 6 (実施例 1) および比較例 4 (比較例 2) における二酸化チタン微粒子のホルムアルデヒド分解能を示したものである。

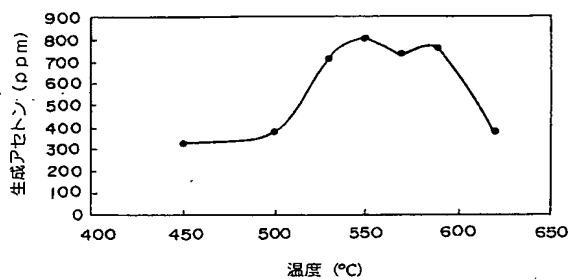
【図 1】



【図 3】

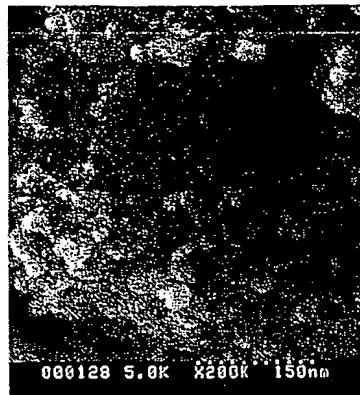
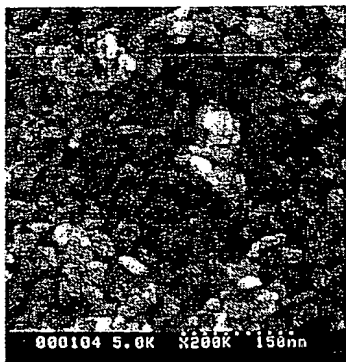


【図 2】

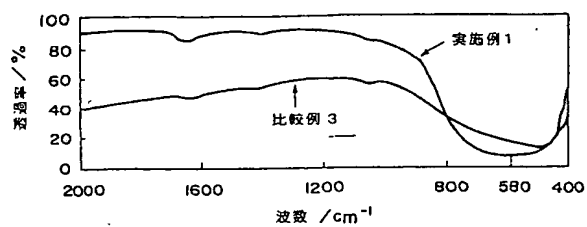


【図 5】

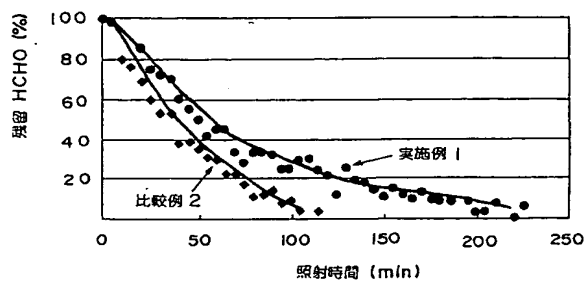
【図 4】



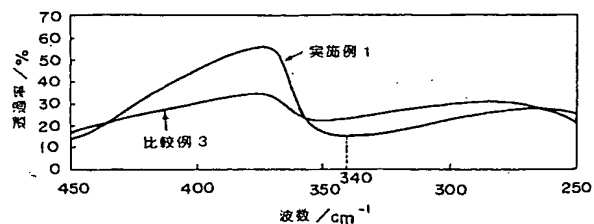
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 浩之

神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

(72)発明者 伊東 勇吾

神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

F ターム(参考) 4G047 CA01 CB04 CC03 CD04

4G069 AA02 AA08 AA09 AA11 BA04A BA04B BA48A BD01C BD04A BD04B

BD06A BD06B CA01 CA05 CA08 CA10 CA17 EA01X EA01Y EB18X

EB18Y EC03X EC04X EC05X FA01 FB29 FC04 FC07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.